



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月28日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第273752号

出 願 人

Applicant (s):

信越石英株式会社

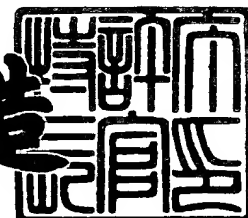
RECEIVED
JAN 17 2001
TC 1703 MAIL ROOM

RECEIVED
DEC 20 2000
TECHNOLOGY CENTER 1700

2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3097533

【書類名】 特許願

【整理番号】 PH0154

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 33/18
C03C 3/06

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 8 番地 信越石英株式会社 石英技術研究所 内

【氏名】 松井 宏

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 8 番地 信越石英株式会社 石英技術研究所 内

【氏名】 坂口 司

【特許出願人】

【識別番号】 000190138

【氏名又は名称】 信越石英 株式会社

【代表者】 松▲ざき▼ 浩

【代理人】

【識別番号】 100101960

【弁理士】

【氏名又は名称】 服部 平八

【電話番号】 03-3357-2197

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027432

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特平 1 1 - 2 7 3 7 5 2

【包括委任状番号】 9703820

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質シリカ顆粒、その製造方法及び該多孔質シリカ顆粒を用いた合成石英ガラス粉の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 略球状であって、炭素濃度が 1 p p m 未満、気孔容積が顆粒 1 グラム当たり 0.5 cm^3 以下、気孔の平均径が 50 n m 以下、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、嵩密度が $0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする多孔質シリカ顆粒。

【請求項 2】 水分含有量が 1 重量% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質シリカ顆粒。

【請求項 3】 多孔質シリカ顆粒の粒径が $50 \sim 800 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質シリカ顆粒。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 記載の多孔質シリカ顆粒を純化处理し、焼成した高純度合成石英ガラス粉。

【請求項 5】 炭素原子を有しない珪素化合物を加水分解して得たヒュームドシリカを純水中に分散し固形分濃度 $50 \sim 80$ 重量%のスラリーとし、pH 値を 1 ～ 4 に調製したのち、攪拌しながら $80 \sim 150^\circ\text{C}$ に加温した清浄なガスを 20 時間以上供給し、水分含有量を 1 重量% 以下に乾燥し、分級することを特徴とする多孔質シリカ顆粒の製造方法。

【請求項 6】 ヒュームドシリカの粒径が $4 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 5 記載の多孔質シリカ顆粒の製造方法。。

【請求項 7】 加温ガスによる乾燥時の水分蒸発速度が初期スラリー 1 k g 当たり $50 \text{ g}/\text{時}$ 以下であることを特徴とする請求項 5 記載の高純度合成石英ガラス粉の製造方法。

【請求項 8】 請求項 5 ないし 7 記載の製造方法で得た多孔質シリカ顆粒をさらに酸素を含む雰囲気中、 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ で熱処理を施し、次いで $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ での熱処理及び塩化水素を含む雰囲気中、 $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ での熱処理を施したのち、真空中、或はヘリウム又は水素雰囲気中で焼成することを特徴とする高純度合成石英ガラス粉の製造方法。

【請求項 9】請求項 8 記載の製造方法で得た高純度合成石英ガラス粉を溶融ガラス化することを特徴とする高純度合成石英ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、高純度の多孔質シリカ顆粒及びその製造方法、並びに該多孔質シリカ顆粒を用いる高純度合成石英ガラス粉の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

多孔質シリカ顆粒は、合成石英ガラス粉の原料として、また、触媒担体用として或は半導体工業における充填材料として使用されてきた。近年、半導体の高集積化に伴い高純度の石英ガラスが要求されるようになり、今迄用いられていた天然の水晶やケイ砂を原料とする石英ガラスではその純度や品質が限界に達し、合成石英ガラスが注目を集めている。前記合成石英ガラスは、例えば、高純度のシリコンアルコキシド等を加水分解して得たゲル体を粉碎するゾルゲル法や高純度のシラン系ガスを火炎加水分解して得たシリカ微粒子を堆積し（スート法）焼成して合成石英ガラスとした後、粉碎して製造される。しかしながら、従来のゾルゲル法やスート法においては、いずれも一旦塊状としたのち粉碎、精製して石英ガラス粉を製造するところから、粉碎時等に不純物が混入し、得られた合成石英ガラスの純度が十分でなかった。特に、ゾルゲル法では原料としてシリコンアルコキシド等の炭素を含有する化合物を用いることから、多孔質シリカ顆粒中に炭素成分が混入し、その濃度が数%ともなり、黒色異物として残留したり、或は気泡を発生する原因となり、高純度、高品質化の求められる半導体工業用合成石英ガラス原料としては満足できるものではなかった。その上、ゾルゲル法では溶媒や水分を大量に含むため、これらを蒸発させて得たゲルは極めて多孔質となり直径 0.1 ～ 20 μ m 程度の気孔を多数有し、焼成時の緻密化過程でそれらがガラス粒子内に閉じ込められ、半導体の高温減圧熱処理時に膨張する欠点も有していた。その一方、スート法では炭素フリーの原料を用いることで、前記炭素成分の残留等がなく炭素成分による汚染がないが、その反面バルク体の製造時に大量な

副生物が発生し、製造効率を低くしコスト高となる欠点がある。この大量の副生物を利用する方法として特開平 7 - 1 7 7 0 6 号公報や特開平 1 1 - 1 3 0 4 1 7 号公報等で珪酸ダストを水に分散し、粒状化する方法が提案されているが、いずれもシリカ顆粒の製造において粉碎などの工程があり、不純物の混入が避け難く、満足できる方法ではなかった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記スート法は、炭素成分の残留がない上に、気孔径を小さく、嵩密度を高くできるところから、このスート法をさらに改善することでよりより高純度で、しかも高品質の合成石英ガラスが得られるとの考えに基づき、本発明者等は鋭意研究を続けた結果、珪素化合物原料を加水分解して得たヒュームドシリカを純水に分散しスラリーとしたのち、特定の条件で乾燥することで、粉碎、精製による不純物の混入がなく高純度、高品質の多孔質シリカ顆粒が得られ、それを焼成することで高純度の合成石英ガラス粉が得られることを見出した。さらに、前記シリカ顆粒が合成石英ガラスの製造の時に副生物として発生する大量の珪酸ダストを利用しても得られることを見出して、本発明を完成したものである。すなわち、

【 0 0 0 4 】

本発明は、高純度の多孔質シリカ顆粒を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

本発明は、合成石英ガラスの製造時に発生する大量の副生物を利用して得られる多孔質シリカ顆粒を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記高純度多孔質シリカ顆粒の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記多孔質シリカ顆粒を用いた高純度の合成石英ガラス粉の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明は、略球状であって、炭素含有量が 1 p p m 未満、気孔容積が顆粒 1 グラム当たり 0.5 cm^3 以下、気孔の平均径が 50 n m 以下、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、高密度が $0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする多孔質シリカ顆粒及びその製造方法、並びに該多孔質シリカ顆粒を用いる高純度合成石英ガラス粉の製造方法に係る。

【0009】

上述のように本発明の多孔質シリカ顆粒は、分子内に炭素原子を含まない化合物、例えば四塩化珪素、六塩化二珪素、四臭化珪素、四沃化珪素、ヘキサジクロロシロキサン、トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリシランなどを加水分解して得たヒュームドシリカを原料とし、炭素濃度が 1 p p m 未満で炭素成分による不具合のないシリカ顆粒である。このシリカ顆粒の製造時にはヒュームドシリカを純水中に分散し、固形分濃度 50～80 重量%のスラリーとし、鉍酸を添加して p H 値を 1～4 に調整し、攪拌しながら 80～150℃に加温された清浄なガスを供給し乾燥することで製造できる。前記製造方法における乾燥においてはスラリーは徐々に糊状となり更に攪拌による剪断力と回転で球状の均質な顆粒となる。顆粒の大きさは、攪拌速度、加温ガスの流量、流速及び湿度により変化するが、水分の蒸発速度は初期スラリー 1 k g 当たり 50 g / 時以下とするのがよい。水分の蒸発速度が前記範囲を超えると顆粒内部の水分が沸騰し顆粒が割れることがあり好ましくない。前記乾燥で水分含有量が 1 重量%以下となったところで分級し粒径 50～800 μm の多孔質シリカ顆粒を形成する。前記ヒュームドシリカはスラリーが十分な粘りができるように平均粒径が 4 μm 以下、好ましくは 1 μm 以下がよい。またスラリーに添加する鉍酸としては揮発性の酸であればよく、特に限定されないが、例えば塩酸、硝酸が挙げられる。珪素の塩化物を原料として使用する場合には、加水分解の副産物である塩化水素が若干量スラリーに溶け込むことがあるので塩酸が好ましい。

【0010】

上記に得られた多孔質シリカ顆粒は、その気孔の平均径が 50 n m 以下と、ゾルゲル法で得られたシリカ顆粒の約 20 分の 1 より小さく、それを用いた合成石

英ガラス粉の製造時の焼成時において閉気孔として封鎖されることがなく顆粒内部から消滅する。また、気孔容積は顆粒1グラム当たり 0.5 cm^3 以下と気孔の占める容積が非常の小さい上に、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下と小さく嵩密度が 0.7 g/cm^3 以上である。そのためバルク状の石英ガラスを製造する際に収縮がない上に、シリカ顆粒が均質の略球状をしているところから、殆ど類似の焼成及び溶融挙動を示し、焼成や溶融ガラス化等が容易で一旦焼成して石英ガラス粉とすることなく直接成形してバルク体の透明石英ガラスとすることができる。また、前記多孔質シリカ顆粒は、高純度である上に均質な顆粒であることから、触媒担体としてもまた半導体用充填材としても有用である。

【0011】

上記多孔質シリカ顆粒を用いて合成石英ガラスの原料である合成石英ガラス粉を製造する場合には、該多孔質シリカ顆粒を酸素を含む雰囲気中で $150\sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理してシリカ顆粒表面に水分の作用で付着する微粉を系外に排出するとともに、顆粒中に残っている水分を完全に除去する。前記温度が 300°C を超えるとシリカ顆粒にひび割れが発生し好ましくない。さらに、 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理し、シリカ顆粒中に混入している有機物や可燃物を酸化除去する。温度が 1100°C を超えると気孔の部分的な閉鎖が起こり好ましくなく、 600°C 未満では所期の目的の達成が困難である。最後に、塩化水素を含むフロー雰囲気中で $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ の熱処理を行い、含有する微量な金属不純物を塩化物として取り除く。この際反応速度を速めるため、 1200°C 程度の高温としてもよい。前記温度では気孔の閉鎖が始まるが、前工程で不純物が除去されており特に問題になることはない。本発明における多孔質シリカ顆粒の純化处理とは前記熱処理をいう。

【0012】

上記熱処理で得た高純度の多孔質シリカ顆粒を電気炉内で真空中、或は水素又はヘリウム雰囲気中で $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成し、緻密化して透明合成石英ガラス粉とする。前記電気炉としては高純度の石英ガラスやセラミックスからなる炉がよく、該炉内にシリカ顆粒を入れ、均一な昇温で加熱し、所定の時間保持することが行われる。この焼結において温度が 1500°C を超えると、シリカ顆

粒同士の融着も起こり、粉碎をする必要が生じて好ましくない。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施例について述べるがこれによって本発明はなんら限定されるものではない。

【 0 0 1 4 】

なお、比表面積、気孔容積、平均気孔径及び不純物濃度は以下の測定方法によって得た値である。

(a) 比表面積：B E T 法

(b) 気孔容積：ガス吸着法 (D H 法)

(c) 不純物濃度：I P C - A E S 法及び赤外分光光度法

【 0 0 1 5 】

【実施例】

実施例 1

石英ガラスで製作した反応チャンバー内で石英ガラスバーナーを用いて酸水素火炎を燃焼させ、その中に高純度の四塩化珪素を供給しヒュームドシリカを発生させた。排気口より排気されたガス中のヒュームドシリカをバグフィルターにて回収し 1 4 0 k g のヒュームドシリカを得た。

【 0 0 1 6 】

内側及び攪拌羽根をポリウレタン樹脂で被覆した攪拌機を用意し、純水 7 5 リットルを入れ攪拌羽根を回転させながらヒュームドシリカを徐々に投入して 6 5 重量%のスラリーを作成した。このスラリーに半導体グレードの塩酸 2 0 0 c m³を添加し約 3 0 分間攪拌を続けて安定化させた。前記スラリーを内部がポリウレタン樹脂で被覆された直径約 1 m の容器であって、石英ガラス製の攪拌治具及びスクレイパーが設置されている容器内に投入し攪拌治具及び攪拌容器を回転させ、1 5 0℃に加温した乾燥クリーンエアーを 5 m³/分の流量で供給しながら、3 0 時間乾燥を続けた。スラリーは 8 時間で糊状となり、1 6 時間後には水分を 2 0 % 程度含みながらも粒状となった。3 0 時間後には水分含有量が 0 . 6 重量%となった。次いで分級し 1 8 0 ~ 5 0 0 μ m の顆粒 7 0 k g を採取した。得

られた顆粒は図 1 に示すようにほぼ球形で均質であり、その物性値は比表面積が $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、気孔容積が $0.307 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均気孔径が 11.2 nm であった。また、不純物濃度は表 1 のとおりであった。なお、不純物濃度の単位は ppm である。

【0017】

【表 1】

Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Cu	B
< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 1	< 0.05	< 0.05	0.25	< 0.05	0.01

【0018】

次に、上記顆粒をロータリーキルンに流し、 200°C で酸素フロー $150 \text{ cm}^3/\text{分}$ で酸化処理を行った。この時の処理速度は $12 \text{ kg}/\text{時}$ で炉内の通過時間は約 30 分であった。同様な条件で温度を 800°C にして熱処理を実施したのち、 1200°C に昇温して塩化水素フロー $150 \text{ cm}^3/\text{分}$ の条件で熱処理を実施した。処理速度は $10 \text{ kg}/\text{時}$ で炉内の通過時間は約 40 分であった。この熱処理を終了した状態の顆粒の物性値を測定したところ、比表面積は $49 \text{ m}^2/\text{g}$ 、気孔容積は $0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均気孔径は 11.7 nm であった。また、不純物濃度は表 2 のとおりであった。なお、不純物濃度の単位は ppb である。

【0019】

【表 2】

Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Cu	B
< 2	5	5	15	5	10	10	< 5	10

【0020】

熱処理の終了した多孔質シリカ顆粒を石英ガラス製の容器に 10 kg 入れ、カーボン抵抗式ヒーターの真空炉に挿入し一旦真空にしたのち、ヘリウムガスを導

入してヘリウム雰囲気とした。1200℃までは20℃/分で昇温し、その後1380℃まで1℃/分でゆっくり加熱して、1380℃で6時間保持したのち自然冷却した。炉から取り出された石英ガラス粉は粉同士の融着がほとんどなく、手でつぶすことで完全な粉状に戻った。この透明石英ガラス粉には気孔が検出されず真比重は2.18であった。

【0021】

上記合成石英ガラス粉を真空溶融して石英ガラス棒及びブロック材を製造した。得られた石英ガラス棒及びブロック材には泡、異物等が存在せず、さらに1600℃で真空加熱しても気泡の膨張がみられなかった。

【0022】

【発明の効果】

本発明の多孔質シリカ顆粒は、高純度で、均質であるとともに、気孔径、気孔容積、比表面積が小さく、嵩密度が高く、石英ガラスの製造時に収縮を起こすことがない。また、高純度で、嵩密度も大きいところから半導体用充填材としても有用である。前記多孔質シリカ顆粒は、合成石英ガラスの製造時に生じる副生物が利用でき、工業的価値の高いものである。

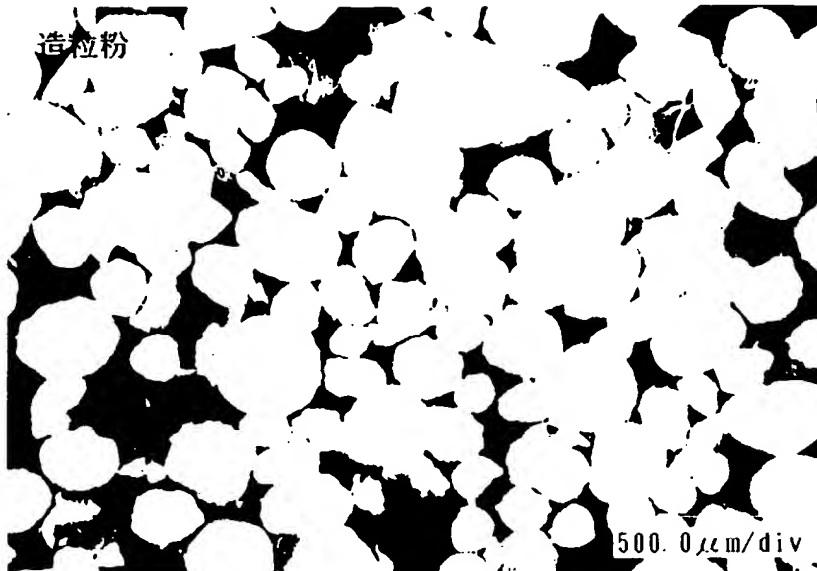
【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の多孔質シリカ顆粒の顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】均質であるとともに、気孔径、気孔容積、比表面積が小さく、嵩比重が高く、石英ガラスの製造時に収縮を起こすことがない略球形の多孔質シリカ顆粒、その製造方法及び該多孔質シリカ顆粒を用いた合成石英ガラス粉の製造方法を提供すること。

【解決手段】略球状であって、炭素濃度が 1 p p m 未満、気孔容積が顆粒 1 グラム当たり $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、気孔の平均径が 5 0 n m 以下、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、嵩密度が $0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする多孔質シリカ顆粒、その製造方法及び該多孔質シリカ顆粒を用いた合成石英ガラス粉の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第273752号
受付番号	59900941186
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 9月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 9月28日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 9 0 1 3 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 2 番 2 号
氏 名 信越石英株式会社